

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 2 0 日
Date of Application:

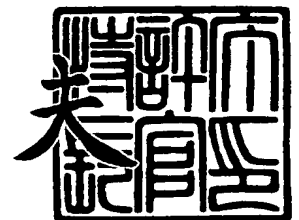
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 7 9 1 9 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 7 9 1 9 5]

出 願 人 富 士 ゼ ロ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 FE03-00192

【提出日】 平成15年 3月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 吉野 進

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市竹松 1 6 0 0 番地 富士ゼロックス株式会社内

【氏名】 坂井 素子

【特許出願人】

【識別番号】 000005496

【氏名又は名称】 富士ゼロックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100075258

【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 研二

【電話番号】 0422-21-2340

【選任した代理人】

【識別番号】 100096976

【弁理士】

【氏名又は名称】 石田 純

【電話番号】 0422-21-2340

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001753

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	図面	1
【物件名】	要約書	1
【プルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 静電潜像現像用乾式トナー、現像剤および画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも分子量分布 M_w/M_n が 3 以上 15 以下の結着樹脂と着色剤とを成分とする静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナー中に前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子が 10 重量部以上 60 重量部以下で内部含有されていることを特徴とする静電潜像現像用乾式トナー組成物。

【請求項 2】 前記カルシウム化合物粒子は、疎水性表面処理がなされていることを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用乾式トナー組成物。

【請求項 3】 キャリアとトナー組成物からなる静電潜像現像用現像剤において、

前記キャリアは、芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、

前記トナー組成物は、分子量分布 M_w/M_n が 3 以上 15 以下の結着樹脂と着色剤とを含有し、さらに前記トナー組成物が前記トナー組成物全量に対してカルシウム化合物粒子を 10 重量部以上 60 重量部以下で内部含有していることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

【請求項 4】 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、

前記トナーが、前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子を 10 重量部以上 60 重量部以下で内部含有していることを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真法、静電記録法において、静電潜像の現像のために使用す

るトナー、現像剤および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、複写機やレーザービームプリンタ等において画像を形成する場合、一般にカールソン法が用いられている。従来の画像形成方法では、光学的手段等によって感光体（静電潜像担持体）表面に形成された静電潜像が、現像工程で現像された後、転写工程で記録紙等の記録媒体に転写され、次に定着工程で一般に熱と圧力とで記録媒体に定着される。そして、上記感光体は繰り返し使用する為、転写工程終了後に感光体表面に残る残存トナーを取り除くべくクリーニング装置が設置されている。

【0003】

この静電潜像の現像に用いられる現像方式には、トナーだけを用いる一成分現像法と、トナーおよびキャリアとからなる二成分現像剤を用いる二成分現像法とがあるが、二成分現像法は、トナーとキャリアとを攪拌することによってトナーを摩擦帯電せしめるので、キャリアの特性、攪拌条件を選定することによって、トナーの摩擦帯電量を相当程度制御できるため、画像品質の信頼性が高い等、優れた特性を有している。

【0004】

一方、電子写真プロセスに用いるトナーは、一般的に、結着樹脂（例えば、ポリエステル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エポキシ樹脂等）に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等から構成される。

【0005】

従来、トナーにおいては、定着時の耐オフセット性を得る為に、トナーの結着樹脂の分子量制御、多種類の樹脂を併用するという提案や、粘度を規定する提案（例えば、特許文献1乃至特許文献4を参照）やガラス転移温度、熔融温度、粘弾性といった物性を規定する提案がされている。また離型剤ではポリエチレン、ポリプロピレンといった種々のワックス、一部を変性したワックスが提案されており（例えば、特許文献5参照）、更に、融点、熔融粘度を規定する提案（例えば、特許文献6、特許文献7を参照）、トナー中の分散径やトナー表面露出率等

の物性の規定が提案されている（例えば、特許文献 8，特許文献 9 を参照）。しかし、これらの提案ではある程度定着時の耐オフセット性を改善できるものの、定着時に発生するトナー 1 個 1 個のとびちりという問題を改善できておらず、この為、特に文字画像やライン画像のにじみがある高品位といえない画像となっている。

【 0 0 0 6 】

また、分子量分布における極大値が $2 \times 10^3 \sim 4 \times 10^4$ の範囲にある低分子量重合体成分と、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5 \sim 8 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分とを少なくとも含むビニル系共重合体を主成分とし、平均粒径 $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の炭酸カルシウムを樹脂組成物全体の $0.1 \sim 30$ 重量%含むことを特徴とするトナー用樹脂組成物が提案されている（特許文献 10 参照）。しかしながら、このトナー用樹脂組成物は、分子量分布における極大値が $3 \times 10^5 \sim 8 \times 10^6$ の範囲にある高分子量重合体成分を含むため、トナー用樹脂全体における炭酸カルシウムの分布が不均一になる傾向があり、帯電性がシャープになりにくく、帯電性が不十分となるおそれがあった。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】

特開平 1 - 1 3 3 0 6 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 2 - 1 6 1 4 6 6 号公報

【特許文献 3】

特開平 2 - 1 0 0 0 5 9 号公報

【特許文献 4】

特開平 3 - 2 2 9 2 6 5 号公報

【特許文献 5】

特公昭 5 2 - 3 3 0 4 号公報

【特許文献 6】

特開平 3 - 2 6 0 6 5 9 号公報

【特許文献 7】

特開平 3-122660 号公報

【特許文献 8】

特開平 7-84398 号公報

【特許文献 9】

特開平 6-161145 号公報

【特許文献 10】

特開平 8-305082 号公報

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来技術の上記のような実情に鑑みてなされたものである。本発明の目的は、トナー流動性、帯電性、現像性、転写性、クリーニング性、定着性を同時に、且つ長期に亘り満足でき、それを用いた静電潜像現像剤を提供することにある。本発明の他の目的は高画質要求に対応する現像、転写、定着が可能な画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記目的を達成するべく鋭意研究を重ねた結果、トナーに特定の無機化合物粒子を用いることにより、上記の目的を達成することができることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には以下のようなになる。

【0010】

(1) 少なくとも分子量分布 M_w/M_n が 3 以上 15 以下の結着樹脂と着色剤とを成分とする静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナー中に前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子が 10 重量部以上 60 重量部以下で内部含有されていることを特徴とする静電荷像乾式トナー組成物。

【0011】

(2) 前記カルシウム化合物粒子は、疎水性表面処理がなされていることを特徴とする上記 (1) に記載の静電荷像乾式トナー組成物。

【0012】

(3) 前記トナーの表面におけるカルシウム化合物粒子の占有率が 10～60

%であることを特徴とする上記（１）または（２）に記載する静電荷像乾式トナー組成物。

【0013】

（４）前記カルシウム化合物粒子が炭酸カルシウム粒子であることを特徴とする上記（１）乃至（３）のいずれか１つに記載する静電荷像乾式トナー組成物。

【0014】

（５）前記トナーは、平均形状指数 $SF1$ が $100 \sim 140$ の形状を有するトナーであることを特徴とする上記（１）乃至（４）のいずれか１つに記載の静電荷像乾式トナー組成物。

【数１】

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100$$

ここで、 ML ：粒子の絶対最大長、 A ：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0015】

（６）キャリアとトナー組成物からなる静電潜像現像用現像剤において、前記キャリアは、芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有し、前記トナー組成物は、分子量分布 Mw/Mn が 3 以上 15 以下の結着樹脂と着色剤とを含有し、さらに前記トナー組成物が前記トナー組成物全量に対してカルシウム化合物粒子を 10 重量部以上 60 重量部以下で内部含有していることを特徴とする静電潜像現像用現像剤。

【0016】

（７）前記カルシウム化合物粒子は、疎水性表面処理がなされていることを特徴とする上記（６）に記載の静電潜像現像用現像剤。

【0017】

（８）該トナーの表面におけるカルシウム化合物粒子の占有率が $10 \sim 60\%$ であることを特徴とする上記（６）または（７）に記載する静電潜像現像用現像剤。

【0018】

(9) 前記カルシウム化合物粒子が炭酸カルシウム粒子であることを特徴とする上記(6)乃至(8)のいずれか1つに記載する静電潜像現像用現像剤。

【0019】

(10) 前記トナーは、平均形状指数SF1が100～140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(6)乃至(9)のいずれか1つに記載する静電潜像現像用現像剤。

【0020】

(11) 潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有する画像形成装置を用いて画像を形成する画像形成方法において、前記トナーが、前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子を10重量部以上60重量部以下で内部含有していることを特徴とする画像形成方法。

【0021】

(12) 前記トナーの表面におけるカルシウム化合物粒子の占有率が10～60%であることを特徴とする上記(11)に記載する画像形成方法。

【0022】

(13) 前記カルシウム化合物粒子が炭酸カルシウム粒子であることを特徴とする上記(11)または(12)に記載する画像形成方法。

【0023】

(14) 前記トナーは、平均形状指数SF1が100～140の形状を有するトナーであることを特徴とする上記(11)乃至(13)のいずれか1つに記載する画像形成方法。

【0024】

【発明の実施の形態】

(静電荷像乾式トナー組成物)

次に本発明におけるトナー組成物について説明する。

【0025】

本発明におけるトナー組成物は、少なくとも分子量分布 M_w/M_n が3以上15以下の結着樹脂と着色剤とを成分とする静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナー中に前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子が10重量部以上60重量部以下で内部含有されている。

【0026】

前述したようにトナーは、搬送性、現像性、転写性、帯電性等だけでなく、定着を考慮して極めて高く制御する必要がある。定着は転写材（例えば、記録材など）上に付着したトナー粒子を固定化させる工程である。定着は熱定着、圧力定着に大別されるが、後者は構造上装置の小型化／軽量化が困難であることと、定着画像に圧力定着部材由来の傷等のディフェクトが回避し難いこと等から、熱定着が主に採用されている。また、熱定着ではトナーと接触することなしにトナーを加熱するフラッシュ定着方式とトナーを加熱ロール等で接触加熱するロール定着、ベルト定着があるが、フラッシュ定着方式は大きな電力を必要とすることからロール定着方式、或いはベルト定着方式が主流となっている。

【0027】

このロール定着、ベルト定着の場合、トナー粒子が付着した記録材（主に紙）全体に加熱したロール、或いはベルトがある程度圧力をかけるように接触する。接触部をニップ、接触直前部をプレニップ、接触直後をポストニップとした場合、プレニップ部において転写材上トナーはそのまま静止した状態でニップへ突入するのが好ましく、何らかの力によって移動してしまうと画像の乱れとなる。

【0028】

定着の際、ロール、或いはベルトは記録材やトナーと接触剥離を繰り返すが定着と同時にロール或いはベルトが帯電する。この帯電は記録材、又はトナーと接触剥離する為に生じるが、記録材とトナーでは構成材料が異なる為、ロール、或いはベルトは転写材接触部、トナー接触部それぞれのケースで異なる帯電をする。つまり、例えば定着ロールは定着する際、画像面積率の高い部分と低い部分と接触剥離する為にロール軸方向に異なる帯電をすることになる。このロールの帯電ムラは同一画像の連続複写や連続プリントにより顕著になり、定着プレニップ

部でのトナーへの静電的力が無視できなくなり、このプレニップ部でトナーがロールへ移動する等の好ましくない挙動が発現し、いわゆる画像の乱れ、バラツキとなる。この挙動を抑制するには種々の方法が考えられるが、トナー表面に付着している材料を主な転写材である一般紙と出来るだけ同様にすることが効果的である。

【0029】

筆者らは鋭意検討した結果、一般紙は紙の白色度を高める為に充填剤として炭酸カルシウム粒子を含有している。この炭酸カルシウム粒子は帯電に強く影響する材料である為、トナーにも炭酸カルシウム粒子或いはその類似材料粒子を設けることで、上記定着工程の不具合を改善できることを見出した。

【0030】

また、球状トナーを用いた場合、必然的に現像器内の搬送規制部位でパッキング性が上がり、それに伴いトナー表面だけでなくキャリアにも強い力が加わることになる。そこでキャリアの樹脂被覆層に導電材料を分散含有することにより、樹脂被覆層の剥がれが発生しても、体積固有抵抗を大きく変化させることなく、結果として長期にわたる高画質の発現を可能とすることができることを見出した。

静電潜像現像用トナーは、結着樹脂と着色剤、離型剤とからなり、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ のトナーを用いることができる。

【0031】

また、トナーの平均形状指数 $SF1$ が $100 \sim 140$ のものを用いることにより高い現像、転写性、及び高画質の画像を得ることができる。

【数2】

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100$$

ここで、 ML ：粒子の絶対最大長、 A ：粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0032】

以下本発明を詳細に説明する。

【0033】

本発明に係るカルシウム化合物の製造法について述べる。

【0034】

本発明におけるカルシウム化合物とは、水酸化カルシウム水懸濁液である石灰乳を原料として合成される炭酸カルシウム、リン酸二水素カルシウム、リン酸水素カルシウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、フッ素アパタイト等のリン酸カルシウム、スルホアルミン酸カルシウム等が挙げられる。

【0035】

製法としては、炭酸カルシウムは、水酸化カルシウムの水懸濁液である石灰乳に、炭酸ガスを吹き込み製造する方法（特公昭37-519号公報、特公昭47-22944号公報、特公昭56-40118号公報）が知られている。リン酸カルシウムは、 α 型のリン酸三カルシウムを生成させた後、寒天あるいはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを添加した系でリン酸塩化合物の水中転化反応を行い、微細結晶凝集粒子を生成させる方法（金沢孝文編著、無機リン化学、168～170）または、石灰乳とリン酸水溶液を摩砕しつつ反応させる方法、もしくは混合後摩砕反応させることによりリン酸カルシウムである微細なヒドロキシアパタイトを生成させる方法（特公昭62-4324号公報等）が知られている。

【0036】

スルホアルミン酸カルシウムは、石灰乳と硫酸アルミニウムの水溶液を、40℃付近で連続的に高速、高剪断力の混合攪拌機で瞬間的に混合反応させる方法（特開昭53-14692号公報）が知られている。これらの方法は、粉末填剤がゴム、プラスチック、塗料、インキ等のどの程度の粒度まで分散するかを示す分散性や、溶媒中のスラリー状の填剤を乾燥して得る粉末填剤を再び溶媒中に分散させたとき、どの程度分散するかを示す再分散性などの性質を向上させるために、反応系の厳密な温度管理、有機物質や無機物質等の第三物質の添加、摩砕や高剪断力によるメカノケミカル反応等により、結晶粒子径、結晶粒子形状等を調節している。

【0037】

本発明で得られるカルシウム化合物の製造方法の具体的実施態様について説明する。

【0038】

(1) 炭酸カルシウムの合成

石灰乳に炭酸ガスを吹き込んで炭酸カルシウムを製造する方法は、炭酸化の条件により2つの種類に分類することができる。通常の場合としては、1つは平均粒子径 $0.1\mu\text{m}$ 以下のコロイド性炭酸カルシウムと言われる立方体粒子で、通常、水酸化カルシウム濃度が15%以下の石灰乳に、化合開始温度 25°C 以下で、炭酸ガスを水酸化カルシウム1kg当たり100%炭酸ガス換算で $2.0\text{L}/\text{min}$ 以上の吹き込み速度で反応させ得られる。また、他方は平均粒子径 $0.5\mu\text{m}$ 以上の軽質炭酸カルシウムと言われる紡錘形粒子で、水酸化カルシウム濃度が濃度15%以上の石灰乳に、化合開始温度 25°C 以上で、炭酸ガスを水酸化カルシウム1kg当たり100%炭酸ガス換算で $2.0\text{L}/\text{min}$ 以下の吹き込み速度で反応させ所望の粒径・粒子形状として得られる。

【0039】

(2) リン酸カルシウムの合成

リン酸カルシウム的一种であるヒドロキシアパタイトは、通常水酸化カルシウム濃度が4~20重量%の石灰乳を攪拌しながら Ca/P モル比が1.6~1.7程度(化学量論的なモル比は、1.67)になるまでリン酸もしくはその塩の水溶液を徐々に加える湿式化合方法で得られる。

【0040】

(3) スルホアルミン酸カルシウムの合成

スルホアルミン酸カルシウムは、通常水酸化カルシウム濃度が4~20重量%程度の石灰乳に、硫酸アルミニウム濃度が5~30重量%程度の硫酸アルミニウム水溶液を、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が6~8となるように添加し反応させ得られる。

【0041】

上述したカルシウム化合物粒子の平均粒径は、最終製品の用途等に応じて適宜設定することができるが、通常は一次粒子径が $0.005\sim 10\mu\text{m}$ 程度、好ま

しくは $0.02 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $0.002 \sim 0.4 \mu\text{m}$ の範囲のものを使用すれば良い。

【0042】

カルシウム化合物粒子としては炭酸カルシウム粒子が良い。紙への充填剤として炭酸カルシウムが主流であり、定着での不具合が最も発生し難いからである。また、一般に、炭酸カルシウムなどのカルシウム化合物は親水性であるために、トナー用樹脂に単に混合しただけでは分散しにくく、通常シェアをかけてトナー用樹脂内に分散させている。したがって、カルシウム化合物粒子に対して、トナー中での分散性を良好にすると共に、トナーとしての機械的強度をある程度確保する為に、疎水化のための表面処理を施すことが好ましい。疎水化表面処理は以下のものに限定されるわけではないが、表面処理化合物としては、例えば、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミネート系カップリング剤、各種シリコンオイル、脂肪酸、脂肪酸金属塩、そのエステル化物、ロジン酸等を用いた処理を例示することができる。特に好適には脂肪酸、ロジン酸を使用することができる。

【0043】

また、表面処理量も次のものに限定されるわけではないが、カルシウム化合物粒子の重量に対して上述の表面処理化合物を $0.1 \sim 30 \text{wt}\%$ 、好ましくは $0.2 \sim 20 \text{wt}\%$ 、より好ましくは $0.2 \sim 5 \text{wt}\%$ となるようにすることが好ましい。表面処理化合物が $0.1 \text{wt}\%$ 未満では表面処理効果が得られず、一方、 $30 \text{wt}\%$ より多いと凝集粒子が発生してしまう。

【0044】

カルシウム化合物粒子の疎水化表面処理方法の一例としては、溶液中にカルシウム化合物粒子が分散した状態に処理剤を添加して後、溶液を除いて加熱乾燥させる方法、カルシウム化合物粒子を空気中で噴霧して(浮遊させて)、そこへ処理剤、または溶剤で希釈した処理剤をスプレーすると同時に加熱する方法がある。

【0045】

トナー全量に対してカルシウム化合物粒子の添加量は $10 \sim 60 \text{wt}\%$ 、より好ましくは $15 \sim 50 \text{wt}\%$ である。 $10 \text{wt}\%$ 未満ではカルシウム化合物粒子

を添加する効果が十分でなく、60wt%より多いとトナーとしての機械的強度が低下し現像機内攪拌により割れて現像性に悪影響が出易く、またそれによりカルシウム化合物粒子自体がトナーから脱離して感光体汚染を引き起こすおそれがある。

【0046】

本発明に用いられるトナーは、上記の形状指数と粒径を満足する範囲のものであれば特に製造方法により限定されるものではなく、公知の方法を使用することができる。

【0047】

トナーの製造は、例えば、結着樹脂と着色剤、離型剤、必要に応じて帯電制御剤等を混練、粉碎、分級する混練粉碎法、混練粉碎法にて得られた粒子を機械的衝撃力または熱エネルギーにて形状を変化させる方法等が使用できる。また上記方法で得られたトナーをコアにして、さらに凝集粒子を付着、加熱融合してコアシェル構造をもたせる製造方法を行ってもよい。

【0048】

本発明に使用されるトナーにおいて、混練粉碎法によって上記内部添加剤をトナー粒子内部に添加するのは混練処理で行われる。この時の混練としては各種の加熱混練機を用いて行うことができる。加熱混練機としては、三本ロール型、一軸スクリー型、二軸スクリー型、バンバリーミキサー型が知られている。

【0049】

本発明に使用される、トナーの形状係数が特定値に制御されたトナーの製造法は任意である。その製造工程で、形状係数を制御するためには、上記混練物の、衝突板式、ジェット式といった粉碎方式の選択があげられる。衝突板式のように何らかの対象物にトナーを衝突させるものは表面粉碎型といわれるが、例えばマイクロナイザー、ウルマックス、Jet-o-mizerがある。また、トナー同士を衝突させるものは体積粉碎型といわれるがKTM（クリプトン）、ターボミル等がある。更に体積粉碎型に衝突板を設けて両者の特性をあわせもつ体積／表面粉碎型はI式Jet-Millがある。一般に体積粉碎型では粉碎物は不定形になりやすく、それに比べて表面粉碎型では丸くなりやすい。また、分級回数に

よっても、形状が変化し回数が多い程丸くなりやすい。更にはその後工程としてハイブリダイゼーションシステム(奈良機械製作所製)、メカノフュージョンシステム(ホソカワミクロン社製)、クリプトロンシステム(川崎重工業社製)等を加えることで形状を変化することができ、熱風による球状化もあげることができる。

【0050】

使用される結着樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の α -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類等の単独重合体および共重合体を例示することができ、特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン等をあげることができる。さらに、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等をあげることができる。

【0051】

また、軟化点90～150℃、ガラス転移点50～75℃、Mw(重量平均分子量)8000～150000を示す樹脂が特に好ましく使用できる。上記結着樹脂の分子量分布(Mw/Mn)は、3～15、好ましくは3～10である。結着樹脂のMw/Mnが3未満の場合には、定着特性において十分な使用可能温度領域(ラティチュード)を得ることができないという不具合があり、一方Mw/Mnが15を超えると、内添させるカルシウム化合物粒子の分散性が低下し、ト

ナー 1 個当たりのカルシウム化合物粒子の含有量のバラツキが大きくなり帯電性が不十分になってしまう。

【0052】

また、トナー組成物の着色剤としては、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48：1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57：1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・イエロー17、C. I. ピグメント・ブルー15：1、C. I. ピグメント・ブルー15：3等を代表的なものとして例示することができる。

【0053】

離型剤としては低分子ポリエチレン、低分子ポリプロピレン、フィッシャートロプシュワックス、モンタンワックス、カルナバワックス、ライスワックス、キャンデリラワックス等を代表的なものとして例示することができる。

【0054】

また、本発明の静電潜像現像用トナーには、必要に応じて帯電制御剤が添加されてもよい。帯電制御剤としては、公知のものを使用することができるが、アゾ系金属錯化合物、サリチル酸の金属錯化合物、極性基を含有するレジンタイプの帯電制御剤を用いることができる。湿式製法でトナーを製造する場合、イオン強度の制御と廃水汚染の低減の点で水に溶解しにくい素材を使用するのが好ましい。本発明におけるトナーは、磁性材料を内包する磁性トナーおよび磁性材料を含有しない非磁性トナーのいずれであってもよい。

【0055】

更に、トナーの長期保存性、流動性、現像性、転写性をより向上させる為に、本発明に使用されるトナーはそのトナー表面に無機粉、樹脂粉を単独又は併用して添加してもよい。無機粉としては例えば、カーボンブラック、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化亜鉛、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、炭酸カルシ

ウム、樹脂粉としてはポリスチレン、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ナイロン、メラミン、ベンゾグアナミン、フッ素系等の球状粒子、そして、塩化ビニリデン、脂肪酸金属塩等の不定形粉末があげられる。表面に添加する場合それぞれの添加量は0.1～4重量%、より好ましくは0.2～3重量%の配合量になるように添加される。混合は、例えばV型ブレンダーやヘンシェルミキサーやレディゲミキサー等の公知の混合機によって行うことができる。

【0056】

また、本発明に係るトナー組成物は、外添混合後に篩分プロセスを通しても一向にかまわない。

【0057】

（現像剤）

本発明に係る現像剤は、上述のトナー組成物と以下に説明するキャリアからなる。

【0058】

キャリアは、芯材上に、マトリックス樹脂中に導電材料が分散含有された樹脂被覆層を有する樹脂コートキャリアである。

【0059】

マトリックス樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルカルバゾール、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、オルガノシロキサン結合からなるストレートシリコン樹脂又はその変性品、フッ素樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、アミノ樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、アミド樹脂、エポキシ樹脂等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。

【0060】

また、導電材料としては、金、銀、銅といった金属、また酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸バリウム、ホウ酸アルミニウム、チタン酸カリウム、酸化スズ、カーボ

ンブラック等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。導電材料の含有量は、マトリックス樹脂 100 重量部に対し 1～50 重量部であることが好ましく、3～20 重量部であることがより好ましい。

【0061】

キャリアの芯材としては、鉄、ニッケル、コバルト等の磁性金属、フェライト、マグネタイト等の磁性酸化物、ガラスビーズ等が挙げられるが磁気ブラシ法を用い体積固有抵抗を調整するためには磁性材料であることが好ましい。

【0062】

芯材の平均粒子径は、一般的には $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $30 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

【0063】

キャリアの芯材の表面に樹脂被覆層を形成する方法としては、キャリア芯材を、マトリックス樹脂、導電材料及び溶剤を含む被覆層形成用溶液中に浸漬する浸漬法、被覆層形成用溶液をキャリア芯材の表面に噴霧するスプレー法、キャリア芯材を流動エアールにより浮遊させた状態で被覆層形成用溶液を噴霧する流動床法、ニードルコーター中でキャリア芯材と被覆層形成溶液を混合し、溶剤を除去するニードルコーター法が挙げられる。

【0064】

被覆層形成用溶液中に使用する溶剤は、該マトリックス樹脂を溶解するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類が使用できる。

【0065】

また、樹脂被覆層の平均膜厚は、通常 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であるが、本発明においては経時にわたり安定したキャリアの体積固有抵抗を発現させるため $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。

【0066】

上記のように形成されるキャリアの体積固有抵抗は、高画質を達成するために、通常の現像コントラスト電位の上下限に相当する $10^3 \sim 10^4 \text{ V/cm}$ の範

囲において、 $10^6 \sim 10^{14} \Omega \text{cm}$ であることが好ましい。キャリアの体積固有抵抗が $10^6 \Omega \text{cm}$ 未満であると細線の再現性が悪く、また電荷の注入による背景部へのトナーかぶりが発生しやすくなる。また、キャリアの体積固有抵抗が $10^{14} \Omega \text{cm}$ より大きいと黒ベタ、ハーフトーンの再現が悪くなる。また感光体へ移行するキャリアの量が増え、感光体を傷つけやすい。

【0067】

(画像形成方法)

本発明に係る画像形成方法は、以下に説明する画像形成装置を用いて記録材の両面に画像を形成する方法である。

【0068】

画像形成装置は、潜像担持体を帯電させる帯電手段と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着手段と、を有し、画像形成方法は、潜像担持体を帯電させる帯電工程と、帯電された潜像担持体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離工程と、転写されたトナー像を記録材上に接触熱定着する定着工程と、を有する。

【0069】

(現像工程)

前記現像工程は、潜像担持体表面に形成された少なくともトナーを含有する現像剤層を用いて、潜像担持体表面の静電潜像を現像してトナー画像を得る工程である。該現像工程においては、前記現像剤層を、現像ニップまで搬送し、該現像剤層と潜像担持体とを、現像部にて、接触又は一定の間隙を設けて配置し、前記現像剤担持体と前記潜像担持体との間にバイアスを印加しながら潜像担持体表面の静電潜像をトナーで現像する。

【0070】

前記現像剤は、少なくともトナーを含有し、必要に応じてその他の成分を含有

してなる。また、該現像剤としては、キャリアを用いてトナーを帯電させるいわゆる二成分現像剤や、トナーを、現像剤担持体上に層規制ブレード等を用いて薄層形成し帯電させる一成分現像剤等が挙げられる。

【0071】

(転写工程)

前記転写工程は、潜像担持体表面に形成されたトナー画像を、直接記録材表面に転写する工程；又は、中間転写体表面に転写する1次転写工程と、該中間転写体表面に形成されたトナー画像を記録材表面に転写する2次転写工程と、からなる工程；である。

【0072】

転写方法としては、前記静電潜像担持体に、転写ローラー、転写ベルト等を当接させ、前記記録材又は中間転写体表面にトナー画像を転写する接触型転写や、コロトロン等を用いて前記記録材又は中間転写体表面に転写する非接触型転写等が挙げられる。特に、フルカラー画像形成装置においては、転写紙を巻きつけた転写ロールや、搬送ベルト等を用い、イエロー、マゼンタ、シアン、及び、ブラックの4色等のトナーを転写紙に直接転写する方法や、ベルト形状又は円筒形状等の中間転写体表面に、前記4色等のトナーを多重転写した（1次転写工程）後、記録材上に転写する（2次転写工程）間接転写方式による転写方法等の従来公知の転写方法等が好適に用いられる。

【0073】

(定着工程)

前記定着工程は、前記記録材表面に転写された前記トナー画像を定着する工程であり、接触熱定着方式による定着等が好適に挙げられる。具体的には、加熱ロール定着やベルト定着が用いられる。

【0074】

(その他の工程)

前記その他の工程としては、例えば、帯電工程、露光工程、クリーニング工程等が挙げられる。前記帯電工程は、前記潜像担持体表面を均一に帯電する工程であり、前記帯電工程における帯電方法としては、コロトロン等による非接触帯電

や、帯電ロール、帯電フィルム、帯電ブラシ等の接触帯電等を用いる公知の方法を適用選択することができるが、オゾンの発生量を軽減する観点からは、接触帯電器が好適に挙げられる。前記露光工程は、電子写真法又は静電記録法等によって、前記帯電工程後の潜像担持体表面（感光層、誘電体層等の表面）を露光し、該潜像担持体表面に静電潜像を形成する工程である。該露光工程における露光方法としては、公知の露光方法から適宜選択することができる。

【0075】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、トナー組成物、キャリアの説明において、特に断りのない限り、「部」は全て「重量部」を意味する。

【0076】

なお、トナー組成物、キャリア、及び静電潜像現像剤の製造において、各測定は以下の方法で行った。

【0077】

＜カルシウム化合物粒子の体積平均粒子径測定＞

粒子を硬化性樹脂で包埋し、ダイヤモンドカッターで薄くスライスしてTEMにて観察する。その画像をプリントして1次粒子をサンプルとして任意に50サンプル抽出し、その画像面積に相当する円形粒子の直径を体積平均粒子径とした。

【0078】

＜抵抗測定＞

図1に示されるように、測定試料3を厚みHとして下部電極4と上部電極2とで挟持し、上方より加圧しながらダイヤルゲージで厚みを測定し測定試料3の電気抵抗を高電圧抵抗計で計測した。具体的には、特定酸化チタンの試料に成形機にて 500 kg/cm^2 の圧力を加えて測定ディスクを作成した。次いで、ディスクの表面をハケで清掃し、セル内の上部電極2と下部電極4との間に挟み込み、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター6の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0079】

また、キャリアの試料を100φの下部電極4に充填し、上部電極2をセットし、その上から3.43kgの荷重を加え、ダイヤルゲージで厚みを測定した。次に電圧を印加し、エレクトロメーター5の電流値を読み取ることにより、体積固有抵抗を求めた。

【0080】

<トナー平均形状指数SF1>

本発明において、トナーの平均形状指数SF1とは、下記式で計算された値を意味し、真球の場合SF1=100となる。

【数3】

$$SF1 = (ML^2/A) \times (\pi/4) \times 100$$

ここで、ML:粒子の絶対最大長、A:粒子の投影面積であり、これらは、主に顕微鏡画像または走査型電子顕微鏡画像を画像解析装置によって解析することによって数値化される。

【0081】

平均形状指数を求めるための具体的な手法として、トナー画像を光学顕微鏡から画像解析装置(LUZEX III、(株)ニレコ製)に取り込み、円相当径を測定して、最大長および面積から、個々の粒子について上記式の ML^2/A の値を求める。

【0082】

<カルシウム化合物粒子のトナー表面占有率>

本発明において、カルシウム化合物粒子のトナー表面占有率は、カルシウム化合物粒子、トナーをそれぞれ元素分析XPS(JPS-9000MX、日本電子社製)により測定し、下記の計算された値を意味する。

【数4】

カルシウム化合物粒子のトナー表面占有率＝

(トナー表面の全検出元素中Ca比率)／(カルシウム化合物粒子表面の全検出元素中Ca比率)×100

【0083】

<帯電量測定>

実機評価試験における帯電量は、現像器中のマグスリーブ上の現像剤を採取し、上記と同様 2 5 ℃、5 5 % R H の条件下で東芝社製 T B 2 0 0 にて測定した。

【 0 0 8 4 】

[カルシウム化合物粒子の調整]

(A) 炭酸カルシウム粒子の調整

2 L のステンレスビーカー中で、1 5 重量%濃度の石灰乳 1 0 0 0 g に、化合開始温度 2 5 ℃で 3 0 %濃度の炭酸ガスを 2 . 0 L / m i n の速度で吹き込み、懸濁液の電導度が二次降下して安定になるまで反応させた。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、1 3 0 n m 炭酸カルシウム粒子 A を得た。

【 0 0 8 5 】

(B) 炭酸カルシウム粒子の調整

次に炭酸カルシウム粒子 A をトルエン溶液中に分散し、デシルトリエトキシシランを投入して超音波をかけエバポレーターでトルエンを留去し、更に 1 5 0 ℃で 1 時間の加熱を加えた後粉碎して、平均粒径 1 5 0 n m の表面処理炭酸カルシウム粒子 B を得た。

【 0 0 8 6 】

(C) 炭酸カルシウム粒子の調整

固形分 1 0 重量%の炭酸カルシウム粒子 A のスラリーを 6 5 ℃に調整した。該スラリーを分散機により攪拌させながら、オレイン酸ナトリウム含有量が 6 0 重量%、ステアリン酸ナトリウム含有量が 2 0 重量%及びパルミチン酸ナトリウム含有量が 2 0 重量%である脂肪酸混合物を添加し、攪拌した後プレス脱水した。得られた濾過ケーキを箱型乾燥機で乾燥させた後、解砕することにより、平均粒径 1 5 0 n m 、脂肪酸混合物で処理された表面処理炭酸カルシウム粒子 C を得た。

【 0 0 8 7 】

(D) スルホアルミン酸カルシウム粒子の調整

2 L のステンレスビーカーの中で、1 5 重量%濃度の石灰乳 5 0 0 g に、温度

50℃で8%濃度の硫酸アルミニウム水溶液470gを添加した。その後更に攪拌を続けながら50℃で1時間加温し熟成を行った。反応液をヌッチェで吸引濾過し、母液を分離後、乾燥粉碎して、平均粒径180nmのスルホアルミン酸カルシウム粒子を得た。

【0088】

(実施例1)

線状ポリエステル 48部

(テレフタル酸／ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル：Tg=62℃、Mn=4,000、Mw=35,000、酸価=12、水酸価=25)

カーボンブラック (R330：キャボット社製) 8部

ポリエチレンワックス (融点：135度) 4部

炭酸カルシウム粒子B 40部

【0089】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を、3回繰り返し平均形状指数SF1=128.5、粒径d50=8μmの黒トナー粒子を得た。

【0090】

(実施例2)

線状ポリエステル 74部

(テレフタル酸／ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサンジメタノールから得られた線状ポリエステル：Tg=62℃、Mn=4,000、Mw=35,000、酸価=12、水酸価=25)

カーボンブラック (R330：キャボット社製) 6部

ポリエチレンワックス (融点：135度) 5部

炭酸カルシウム粒子B 15部

【0091】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後

、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を、3回繰り返し平均形状指数 $S F 1 = 135.6$ 、粒径 $d 50 = 10.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0092】

(実施例3)

実施例1において、炭酸カルシウム粒子Bを炭酸カルシウム粒子Cに変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 132.0$ 、粒径 $d 50 = 8 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0093】

(実施例4)

実施例1において分級後に更に熱風処理を施して、平均形状指数 $S F 1 = 110.6$ 、粒径 $d 50 = 8.6 \mu m$ の球形に近い黒トナー粒子を得た。

【0094】

(実施例5)

実施例1において、炭酸カルシウム粒子Bを炭酸カルシウム粒子Aに変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 136.0$ 、粒径 $d 50 = 9 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0095】

(実施例6)

線状ポリエステル

32部

(テレフタル酸／ビスフェノールA・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル： $T_g = 62^\circ C$ 、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 35,000$ 、酸価＝12、水酸価＝25)

カーボンプラック (R330：キャボット社製)

6部

ポリエチレンワックス (融点：135度)

4部

炭酸カルシウム粒子B

58部

【0096】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を、3

回繰り返し平均形状指数 $S F 1 = 130.5$ 、粒径 $d 50 = 7 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0097】

(実施例 7)

実施例 1 において線状ポリエステルを (テレフタル酸/ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル: $T g = 65^{\circ}C$ 、 $M n = 4,100$ 、 $M w = 58,000$ 、酸価 = 8、水酸価 = 15) に変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 138.0$ 、粒径 $d 50 = 9.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0098】

(実施例 8)

実施例 1 において線状ポリエステルを (テレフタル酸/ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物/ビスフェノール A・プロピレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノールから得られた線状ポリエステル: $T g = 60^{\circ}C$ 、 $M n = 4,100$ 、 $M w = 15,000$ 、酸価 = 14、水酸価 = 30) に変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 125.0$ 、粒径 $d 50 = 7.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0099】

(実施例 9)

実施例 1 において炭酸カルシウム粒子 B をスルホアルミン酸カルシウム粒子に変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 134.4$ 、粒径 $d 50 = 8.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0100】

(比較例 1)

線状ポリエステル

90 部

(テレフタル酸/ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物/シクロヘキサジメタノールから選られた線状ポリエステル: $T g = 62^{\circ}C$ 、 $M n = 4,000$ 、 $M w = 35,000$ 、酸価 = 12、水酸価 = 25)

カーボンブラック (R 330: キャボット社製)

6 部

ポリエチレンワックス (融点: 135度)

4部

【0101】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、平均形状指数 $S F 1 = 145.0$ 、粒径 $d 50 = 9.2 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0102】

(比較例 2)

線状ポリエステル

85部

(テレフタル酸／ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサンジメタノールから選られた線状ポリエステル: $T g = 62^{\circ}C$ 、 $M n = 4,000$ 、 $M w = 35,000$ 、酸価 = 12、水酸価 = 25)

カーボンブラック (R330: キャボット社製)

6部

ポリエチレンワックス (融点: 135度)

4部

炭酸カルシウム粒子 B

5部

【0103】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を、3回繰り返し平均形状指数 $S F 1 = 135.8$ 、粒径 $d 50 = 9.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0104】

(比較例 3)

実施例 1 において線状ポリエステルを (スチレン／ブチルメタクリル酸から得られたスチレン-アクリル: $T g = 65^{\circ}C$ 、 $M n = 3,800$ 、 $M w = 81,000$ 、酸価 = 14、水酸価 = 30) に変えた以外は同様に作成して平均形状指数 $S F 1 = 139.0$ 、粒径 $d 50 = 9.5 \mu m$ の黒トナー粒子を得た。

【0105】

(比較例 4)

線状ポリエステル

19部

(テレフタル酸／ビスフェノール A・エチレンオキシド付加物／シクロヘキサン

ジメタノールから得られた線状ポリエステル: $T_g = 62^\circ\text{C}$ 、 $M_n = 4,000$ 、 $M_w = 35,000$ 、酸価 = 12、水酸価 = 25)

カーボンブラック (R330: キャボット社製) 8部

ポリエチレンワックス (融点: 135度) 3部

炭酸カルシウム粒子B 70部

【0106】

上記混合物をエクストルーダーで混練し、表面粉碎方式の粉碎機で粉碎した後、風力式分級機で細粒、粗粒を分級し、その中間サイズの粒子を得る過程を、3回繰り返し平均形状指数 $SF1 = 130.5$ 、粒径 $d_{50} = 6.8\ \mu\text{m}$ の黒トナー粒子を得た。

【0107】

<キャリアの生成>

フェライト粒子 (平均粒径: $50\ \mu\text{m}$) 100部

トルエン 14部

スチレン-メタクリレート共重合体 2部

(成分比: 90/10、 $M_w: 65000$)

カーボンブラック (R330: キャボット社製) 0.2部

【0108】

まず、フェライト粒子を除く上記成分を10分間スターラーで攪拌させて、分散した被覆液を調整し、次に、この被覆液とフェライト粒子を真空脱気型ニーダーに入れて、 60°C において30分攪拌した後、さらに加温しながら減圧して脱気し、乾燥させることによりキャリアを得た。このキャリアは、 $1000\ \text{V}/\text{cm}$ の印加電界時の体積固有抵抗値が $10^{11}\ \Omega\cdot\text{cm}$ であった。

【0109】

<実施例および比較例のトナーと上記キャリアとからなる現像剤>

上記黒トナー粒子のそれぞれ100部に平均粒子径 $15\ \text{nm}$ のデシルシラン処理疎水性チタニア1部、平均粒子径 $40\ \text{nm}$ の疎水性シリカ (RX50、日本アエロジル社製) 0.8部をヘンシェルミキサーを用い、周速 $32\ \text{m}/\text{s}$ で10分間ブレンドをおこなった後、 $45\ \mu\text{m}$ 網目のシーブを用いて粗大粒子を除去し、

トナーを得た。上記キャリア 1 0 0 部と上記トナー 5 部を V ブレンダーを用い 4 0 r p m で 2 0 分間攪拌し、1 7 7 μ m の網目を有するシープで篩うことにより現像剤を得た。

【0 1 1 0】

[評価]

上記実施例及び比較例に記載のトナーと上記キャリアとからなる現像剤を用い、感光体を帯電させる帯電手段と、帯電された感光体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成手段と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像手段と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離手段と、転写されたトナー像を記録材上にロール熱定着する定着手段と、を有し、画像形成方法は、感光体を帯電させる帯電工程と、帯電された感光体上に露光して静電潜像を形成する潜像形成工程と、前記静電潜像をトナーを用いて現像する現像工程と、形成されたトナー像を記録材に転写し、トナー像保持体である潜像担持体より分離する転写分離工程と、転写されたトナー像を記録材上にロール熱定着する定着工程と、を有する F u j i X e r o x 社製 D o c u C e n t r e 5 0 7 C P 改造機を用いて帯電量、転写性及び定着性の評価を行った。

【0 1 1 1】

帯電量の絶対値は以下のように判断を行った。

【数 5】

$$TV \geq 15 \mu C / g \cdots \bigcirc, \quad TV < 15 \mu C / g \cdots \times$$

転写性の評価は、転写工程終了時にハードストップを行い、転写材のトナー重量をトナー除去前後の測定から転写トナー量 a を求め、同様に感光体上に残ったトナー量 b を求め、次式により転写効率を求めた。

【数 6】

$$\text{転写効率 } \eta (\%) = a * 100 / (a + b)$$

【0 1 1 2】

そして、次の様に判断を行った。

$$\eta \geq 90 \% \cdots \bigcirc, \quad \eta < 90 \% \cdots \times$$

【 0 1 1 3 】

トナーのチラバリは、図 2 に示すように、A 4 用紙において定着ニップ進入方向に対して幅 5 0 mm、2 7 0 mm のソリッド画像を連続 5 0 枚流した後、さきのソリッド画像部を含むエリアに文字画像を形成して定着し、その線部を官能評価した。

【 0 1 1 4 】

その結果を表 1 に示す。

【 0 1 1 5 】

【表 1】

DocuCentre 507CP 評価結果

	表面処理	含有量 (wt%)	トナー平均形状指数 SF1	結着樹脂の Mw/Mn	カルシウム化合物粒子表面占有率 (%)	帯電性 ($\mu\text{C/g}$)			転写性 (転写効率% = 転写量 / 現像量)			トナーのチラバリ
						温湿度 = 29°C 90%	温湿度 = 10°C 20%	判定	温湿度 = 29°C 90%	温湿度 = 10°C 20%	温湿度 = 10°C 20%	
実施例 1	有り	40	128.5	8.8	42	22	27	○	96	98	○	無
実施例 2	有り	15	135.5	8.8	12	25	31	○	95	97	○	無
実施例 3	有り	40	132.0	8.8	40	18	25	○	96	98	○	無
実施例 4	有り	40	110.6	8.8	32	21	26	○	97	99	○	無
実施例 5	無	40	136.0	8.8	50	17	23	○	93	96	○	無
実施例 6	有り	58	130.5	8.8	58	15	19	○	94	96	○	無
実施例 7	有り	40	138.0	14.1	46	20	25	○	92	95	○	無
実施例 8	有り	40	125.0	3.6	35	22	27	○	97	98	○	無
実施例 9	無	40	134.4	8.8	40	17	22	○	95	97	○	無
比較例 1	—	0	145.0	8.8	0	26	30	○	90	91	○	あり
比較例 2	有り	5	135.8	8.8	5	25	29	○	94	96	○	ややあり
比較例 3	有り	40	139.0	21.3	43	13	15	×	—	—	—	—
比較例 4	有り	70	130.5	8.8	68	10	13	×	—	—	—	—

【0 1 1 6】

本発明のカルシウム化合物粒子を含有するトナーの現像剤は、実施例 1 ～ 9 の結果のように帯電量が良好であり、転写性が良好であって、定着時のトナーのチラバリも少なかった。

【0 1 1 7】

一方、カルシウム化合物粒子を含有しないトナーの現像剤は、比較例 1 の結果のように線画像部のトナーのチラバリがあり不十分な画質であった。

【0 1 1 8】

また、カルシウム化合物粒子の含有量が所定範囲外のトナーを有する現像剤は、比較例 2 の結果のように線画像部のトナーのチラバリがあり、比較例 4 の結果のように帯電量が低く、非画像部にカブリのあり、不十分な画質であった。この現像剤を観察したところトナーから脱離したカルシウム化合物粒子が多数確認された。また、結着樹脂の分子量分布が所定範囲外の場合には、帯電量が低く、非画像部にカブリがあり、不十分な画質であった。

【0 1 1 9】**【発明の効果】**

本発明の静電潜像現像用乾式トナー、現像剤および画像形成方法により、長期に亘って高画質を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例および比較例に用いたキャリアの体積固有抵抗を求めるための装置構成を示す模式図である。

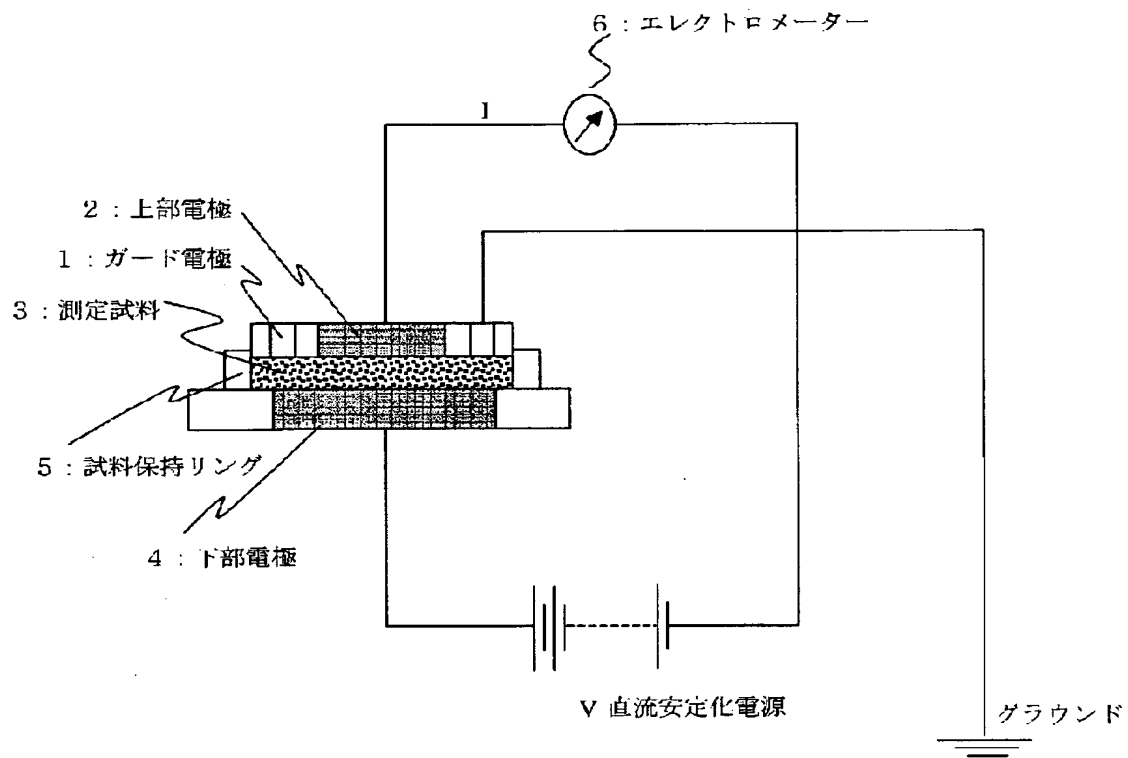
【図 2】 トナーチラバリの評価時のソリッド画像形成を示す模式図である。

【符号の説明】

1 ガード電極、2 上部電極、3 測定試料、4 下部電極、5 試料保持リング、6 エレクトロメーター。

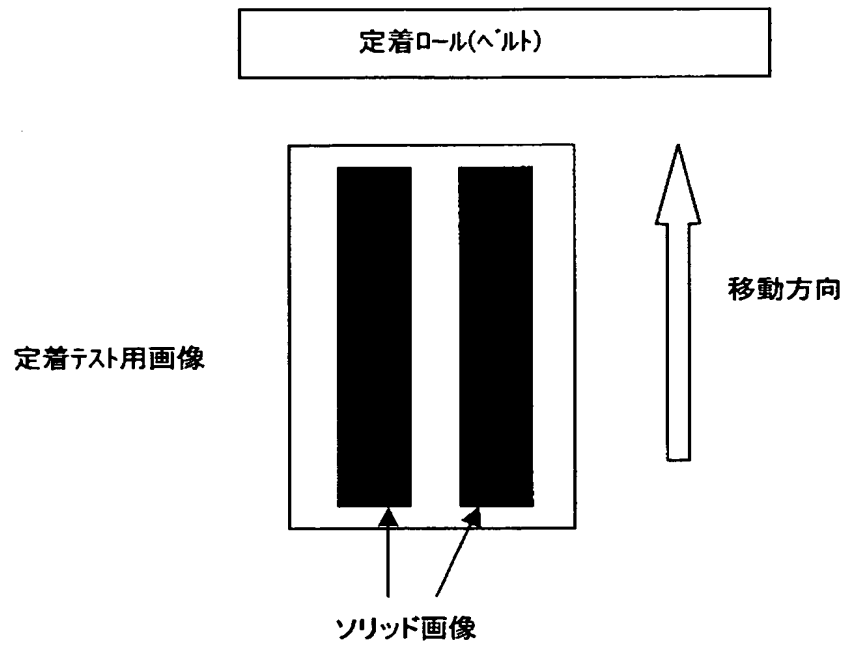
【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】

【定着テスト概要】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期に亘って高画質を得るための静電潜像現像用乾式トナー、現像剤および画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも分子量分布 M_w/M_n が3以上15以下の結着樹脂と着色剤とを成分とする静電潜像現像用乾式のトナーにおいて、前記トナー中に前記トナー全量に対してカルシウム化合物粒子が10重量部以上60重量部以下で内部含有されている静電荷像乾式トナー組成物、および前記トナー組成物とキャリアとからなる現像剤、前記現像剤を用いた画像形成方法である。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 7 9 1 9 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 4 9 6]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 5 月 2 9 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区赤坂二丁目 1 7 番 2 2 号

氏 名

富士ゼロックス株式会社